

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭56-11980

⑪ Int. Cl.³
C 09 K 3/00
D 21 H 1/40

識別記号

庁内整理番号
6526-4H
7107-4L

⑬ 公開 昭和56年(1981)2月5日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 8 頁)

⑭ 工程剥離紙用樹脂組成物

(番地なし)

⑯ 特 願 昭54-87322

⑰ 出 願 昭54(1979)7月10日

⑱ 発 明 者 高見沢稔
安中市磯部3-17-3

⑲ 発 明 者 篠原紀夫
安中市磯部3-19-1

⑳ 発 明 者 山本靖
高崎市八幡町992-4

㉑ 発 明 者 谷野助
徳島県板野郡藍住町奥野字前川

㉒ 発 明 者 高野清志
徳島市北田宮3-7-30

㉓ 発 明 者 森文明
阿南市新野町常政64

㉔ 出 願 人 信越化学工業株式会社
東京都千代田区大手町2丁目6
番1号

㉕ 出 願 人 徳島精油株式会社
徳島市北田宮三丁目8番40号

㉖ 代 理 人 弁理士 山本亮一

明 細 書

1. 発明の名称

工程剥離紙用樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

1. (イ) 1分子中のけい素原子に結合した有機基の

15～50モル%がフェニル基であり、かつ残りの有機基のうち少なくとも1個は式



(式中のRは二価炭化水素基を差し、aは0または1である)で示されるヒドロキシ基置換有機基であるオルガノポリシロキサンで変性してなるシリコン変性アルキド樹脂 100重量部、

および

(ロ) ポリソレベート化合物 5～450重量部、

からなる工程剥離紙用樹脂組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明は工程剥離紙用樹脂組成物に関するものであり、より具体的にはウレタン樹脂、塩化ビニル樹脂、ポリアミド樹脂、アミノ酸樹脂などからキャストイング法などにより、合成皮革を製造する際に使用される工程紙用剥離剤組成物で、工程剥離剤としての一般的品質はもちろん剥離性、特に高温での剥離性、光沢などにすぐれた新規な剥離剤組成物に関するものである。

従来、工程紙の表面を離型性(剥離性)にするための樹脂組成物としては、ポリプロピレン系、アミノアルキル樹脂系、シリコン系の3種が代表的なものとして知られている。しかしながら、ポリプロピレン系のは、繰り返し使用された場合の剥離性の持久性にはすぐれているが、比較的高温での使用には限界があり、この場合に剥離面が傷つき易く、またエナメル(強光沢)タイプの製品(合成皮革等)が得られないなどの難点を

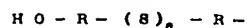
有している。

他方、アミノアルキド樹脂系のものは光沢にすぐれている反面剥離性に乏しく、またシリコン系のものは剥離性の点ではすぐれているが、光沢が悪いためエナメルタイプの合成皮革用には不向きであるなどの弊点を有している。

本発明は耐熱性にすぐれており、良好な光沢を有し（光沢にすぐれた製品が得られる）、しかも剥離性のよい工程剥離紙を得るための新規な剥離剤組成物を提供しようとするもので、これは

(イ) 1分子中のけい素原子に結合した有機基の

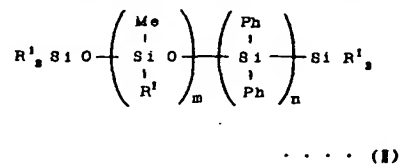
15～50モル%がフェニル基であり、かつ残りの有機基のうち少なくとも1個は式



(式中のRは二価炭化水素基を表し、aは0または1である)で示されるヒドロキシ基置換有機基であるオルガノポリシロキサンで変性してなるシリコン変性アルキド樹脂

- 3 -

このオルガノポリシロキサンの分子構造は、前記したように耐熱性にすぐれており、良好な光沢を有し、剥離性のよい工程剥離紙を得るという本発明の目的ないし効果が達成される限り、直鎖状構造のもののほか、分枝鎖状構造（三次元構造）のいずれでもよいが、アルキド樹脂との相溶性に比較的すぐれているものが望ましい。分子構造の好ましい具体例をあげれば次のとおりである。



上記式においてMeはメチル基、Phはフェニル基を示し、m、nは正の整数で、m+nは30～1000より望ましくは50～200である。R¹は有機基を示すがそのうち少なくとも1個は前記した式(1)で示されるヒドロキシ基置換有機

- 5 -

および

(ロ) ポリイソシアネート化合物

5～450重量部。

からなるものである。

以下本発明を詳細に説明する。

本発明で使用される(イ)成分はシリコン変性アルキド樹脂であるが、この変性に使用するシリコンは、1分子中のけい素原子に結合した有機基の15～50モル%がフェニル基であり、かつ残りの有機基のうち少なくとも1個は式



(式中のRおよびaは前記のとおり)で示されるヒドロキシ基置換有機基であるオルガノポリシロキサンであることが必要とされるが、残余の有機基はメチル基、エチル基、オクチル基等のアルキル基、ハロゲン、シアノ基等で置換されたアルキル基などのいずれでもよい。

- 4 -

基であり、かつ全有機基中フェニル基は15～50モル%である。R¹のさらに残りの基はメチル基、エチル基、オクチル基等のアルキル基、ハロゲン、シアノ基等で置換されたアルキル基などのいずれでもよい。

本発明においてオルガノポリシロキサン中のフェニル基量が15～50モル%とされ、かつ残りの有機基のうち少なくとも1個が前記式(1)で示されるヒドロキシ基置換有機基とされる理由は、このようなオルガノポリシロキサンを使用することにより、剥離性、光沢、合成皮革用樹脂に対するはじきなどの性能を満足することができるからである。

前記(1)式のヒドロキシ基置換有機基中のRは二価炭化水素基、aは0または1を示し、このような有機基としては-CH₂CH₂-, -CH₂CH₂CH₂-, -(CH₂)_b-, -S-(CH₂)_c- (bは1または2、cは2または3)が例示される。

- 6 -

は無水フタル酸、イソフタル酸、アジピン酸、無水マレイン酸、フマル酸、無水トリメリツト酸などが例示される。なお、安息香酸が併用されることもある。

また、多価アルコールとしてはエチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ネオペンチルグリコールなどのグリコールやグリセリン、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、ペンタエリスリトールなどが例示される。

(1)の方法は脂肪酸、多塩基酸等の成分と、多価アルコールと、オルガノポリシロキサンを所定の割合で混合し加熱縮合反応させる一般的方法によればよいが、これはまた脂肪酸、多塩基酸等の成分とオルガノポリシロキサンとを先に反応させ、ついで多価アルコールと多塩基酸とを加え再び加熱縮合反応させるという方法によつてもよい。反応比は脂肪酸、多塩基酸等の成分と多価アルコー

- 8 -

上記オルガノポリシロキサンを使用して、(イ)成分であるシリコーン変性アルキド樹脂を得る方法として、主に(1)アルキド樹脂を得る通常の方法と、主として(2)アルキド樹脂を得る特殊の方法とを反応させる際に前記オルガノポリシロキサンをアルコール成分として同時に反応させる方法、(2)あらかじめ合成された一般のアルキド樹脂に、オルガノポリシロキサンを反応させる方法の2通りがある。

(1)の方法において使用される脂肪醇等としては従来アルキド樹脂の製造に用いられているいずれのものでもよく、これにはオクチル酸、ラウリン酸、パルミチン酸などの飽和脂肪酸、ヤシ油、ヤシ油脂肪醇、ヒマレ油、ヒマレ油脂肪醇、大豆油、大豆油脂肪醇などのような不飽和油および不飽和油脂肪醇などが例示されるが、刺激性、塗膜性能などの点からは油長 0 ～ 60 好ましくは 20 ～ 40 のものが適当である。また、多塩基醇として

- 7 -

ルとの比をOH/COOH 当量が1.0~1.6好しくは1.2~1.4となるようにすることが望ましく、またオルガノポリシロキサンは最終的に得られるシリコン変性アルキド樹脂の型分に対して0.1から50重量%好しくは1から40重量%までの範囲となるように使用することが望ましい。反応温度は一般のアルキド樹脂を合成する際の温度に準じて定めればよく、通常は180~230℃が適当である。

つぎに、(2)の方法は合成された一般のアルキド樹脂に、オルガノポリシロキサンを反応させることにより行われるが、この際に使用されるアルキド樹脂としては油長0~60好ましくは20~40、酸価1~30好ましくは~~100~300~~^{5~25}、ヒドロキシル価50~300好ましくは100~300を有するヤシ油またはヤシ油脂脂肪酸、大豆油脂脂肪酸、ヒマシ油、ヒマシ油脂脂肪酸、米糠油脂脂肪酸を用いて製造されたものが望ましい。

- 9 -

このようなアルキド樹脂にオルガノポリシロキサンを反応させる反応温度は、通常、60～200℃で好ましくは100～180℃とすればよく、反応の進行は粘度、触価、ヒドロキシル価を随時に測定することにより確認することができる。したがって加熱縮合反応はこれらの値が所望の値になるまで続けられればよい。オルガノポリシロキサンの使用量は、前記(1)の方法の場合と同様に最終的に得られるシリコン変性アルキド樹脂固型分に対して0.1～5.0重量%好ましくは1～4.0重量%となるようにすることが望ましい。

なお、(2)の方法を実施する場合にアルキド樹脂にアミノ樹脂などを少量の割合で併用することは差支えない。

つぎに、(四)成分であるポリイソシアネート化合物としては、トリレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、キシレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネ

- 10 -

ートなどが、そのままあるいは混合して使用してもよき支えないが、性や貯蔵安定性などの点から、たとえばデスモジュールTT、デスモジュールL、デスモジュールN、デスモジュールIL、デスモジュールHL（以上バイエル社製、商品名）などのジソシアネートの多価アルコールアダクト体、ジソシアネートの2量体あるいは重合体などを用いる方が好ましい。

(イ)成分と(ロ)成分の配合割合は、(イ)成分の100重量部あたり、(ロ)成分を5〜450重量部とすることが望ましく、この範囲外では目的とするすぐれた性能を有する工程剥離紙を得ることができない。

なお、本発明の工程剥離紙用樹脂組成物には、必要に応じ、通常のアクリド樹脂、アクリル樹脂、シリコン変性アクリル樹脂等を配合することは支えない。

本発明の樹脂組成物は、通常、溶剤溶液とされ

- 1 1 -

強く反復剥離性にもすぐれており、エナメルタイプからつや消し剤を配合したつや消しタイプまで全てに適用可能な新規剥離剤組成物である。

つぎに、本発明の具体的実施例をあげる。

合成例 1

〔オルガノポリシロキサン合成〕

分子鎖両末端がジメチルビニルシロキシ基で封鎖され、主鎖がジメチルシロキサン単位65モル%とジフェニルシロキサン単位35モル%から構成されてなる粘度1900センチポイズ(25℃)を有する原料ジオルガノポリシロキサン700g、2-メルカプトエタノール13.3g、光反応促進剤としてのベンゾフェノン2g、さらに反応媒体としてのトルエン700gをフラスコに仕込み、ついでこのフラスコ内に上部から100Wの高圧水銀灯を挿入し、2時間照射して反応させた。

反応混合物からトルエンを減圧下に留去したところ、上記原料ジオルガノポリシロキサンの分子

- 1 3 -

特開昭56-11980(4)

ていることがその使用上便利であり、このために使用される溶剤としては(イ)成分や(ロ)成分と反応性を有しないものであればよく、たとえばベンゼン、トルエン、キシレン、メチルエチルケトン、アセトン、テトラヒドロフランなどの1種または2種以上の混合物が使用される。使用量は通常樹脂固型分が10〜80%の範囲となるようにすればよい。

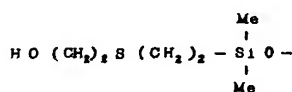
以上の方法で得られた樹脂組成物はコート紙に塗布し、130〜200℃で加熱硬化させることにより剥離性にすぐれた光沢面を有する工程紙が得られる。

本発明によつて得られる樹脂組成物を用いた工程剥離紙は、従来の工程紙に比べ光沢がよく、さらに剥離性、耐熱性にすぐれたものであり、また合成皮革を製造する場合、高圧短時間処理が可能であり、生産面での合理化が期待できる。

また、本発明によつて得られる剥離剤は塗膜も

- 1 2 -

鎖両末端が 式



で示される構造のものに変換され、主鎖が同様の構造のものからなる粘度2500センチポイズを有するヒドロキシ基置換有機基含有ジオルガノポリシロキサンが705g得られた。

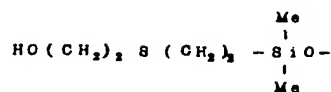
合成例 2

〔オルガノポリシロキサン合成〕

分子鎖両末端がジメチルビニルシロキシ基で封鎖され、主鎖がジメチルシロキサン単位75モル%とジフェニルシロキサン単位25モル%から構成されてなる粘度1000センチポイズ(25℃)を有する原料ジオルガノポリシロキサン1000g、2-メルカプトエタノール16g、ベンゾフェノン4g、さらにトルエン1000gをフラスコに仕込み、前例と同様にして光照射し反応させ

- 1 4 -

たところ、上記原料シオルガノポリシロキサンの分子鎖両末端が 式



で示される構造のものに変換され、主鎖が同様の構造のものからなる粘度2000センチポイズ(25℃)を有するヒドロキシ基置換有機基含有シオルガノポリシロキサンが1005g得られた。

合成例 3

(オルガノポリシロキサンの合成)

分子鎖両末端がジメチルビニルシロキシ基で封鎖され、主鎖がジメチルシロキサン単位85モル%とジフェニルシロキサン単位15モル%から構成されてなる粘度300センチポイズ(25℃)を有する原料シオルガノポリシロキサン800g、2-メチルカプトエタノール40g、ベンゾフェノン5g、さらにトルエン800gをフラスコに仕

- 15 -

なようにトルエンで希釈してシリコーン変性アルキド樹脂液1080部を得た。物性は下記のとおりであつた。

粘 度 (注)	D
酸 価	3.0
ヒドロキシル価	65

(注) 粘度はガードナ粘度計による値(25℃)

、以下同様。

合成例 5

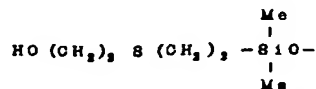
(シリコーン変性アルキド樹脂の合成)

合成例3で得たヒドロキシ基置換有機基含有シオルガノポリシロキサン32部、ヤシ油脂肪酸200部、無水フタル酸290部およびグリセリン197部を反応器に仕込み、合成例4と同様に反応させ、トルエンで希釈して固型分60重量%のシリコーン変性アルキド樹脂液1100部を得た。物性は下記のとおりであつた。

- 17 -

特開昭56-11900(5)

込み、前例と同様にして光照射し反応させたとこ
ろ、上記原料シオルガノポリシロキサンの分子鎖
両末端が 式



で示される構造のものに変換され、主鎖が同様の構造のものからなる粘度800センチポイズ(25℃)を有するヒドロキシ基置換有機基含有シオルガノポリシロキサンが830g得られた。

合成例 4

(シリコーン変性アルキド樹脂の合成)

合成例1で得たヒドロキシ基置換有機基含有シオルガノポリシロキサン109部(重量部を示す、以下同様)、ヤシ油脂肪酸172部、無水フタル酸249部およびグリセリン169部を反応器に仕込み、窒素ガスふん囲気にて内温150~200℃で約8時間反応させた後、固型分が60重量%に

- 16 -

粘 度	K
酸 価	2.8
ヒドロキシル価	76

合成例 6

(シリコーン変性アルキド樹脂の合成)

合成例1で得たヒドロキシ基置換有機基含有シオルガノポリシロキサン30部、大豆油脂肪酸224部、無水フタル酸249部およびグリセリン169部を反応器に仕込み、合成例4と同様にして反応させ、トルエンで希釈して固型分60重量%のシリコーン変性アルキド樹脂液1040部を得た。物性は下記のとおりであつた。

粘 度	I~J
酸 価	3.5
ヒドロキシル価	70

合成例 7

- 18 -

〔シリコーン変性アルキド樹脂の合成〕

合成例2で得たヒドロキシ基置換有機基含有のオルガノポリシロキサン29部、ヒマレ油232部、無水フタル酸215部およびトリメタロールプロパン158部を反応器に仕込み、合成例4と同様にして反応させ、トルエンで希釈して固型分60重量%のシリコーン変性アルキド樹脂液1010部を得た。物性は下記のとおりであった。

粘 度	2.3
酸 価	5.8
ヒドロキシル価	71

- 19 -

70部とデスモジュールL30部を使用し、実施例1と同様にして工程剥離紙を作成し、同様に光沢、剥離力を測定したところ、光沢102.5%、剥離力28g/3cm、くり返し使用3回目の剥離力60g/3cmであった。

実施例3

合成例4で得たシリコーン変性アルキド^(樹脂)50部、トグレンール2411-60〔徳島精油製、キシレン変性アルキド樹脂、油長33、60%キシレン^(使用)溶液〕50部、デスモジュールL40部^(使用)を^(使用)実施例1と同様にして工程剥離紙を作成し、同様に光沢、剥離力を測定したところ、光沢102%、剥離力32g/3cmであった。

実施例4

合成例5で得たシリコーン変性アルキド樹脂35部、テスロイド795〔徳島精油製、アクリル樹脂、粘度R、酸価7.0、ヒドロキシル価72、60%キシレン溶液〕35部とデスモジュールL30部を使用し、実施例1と同様にして工程剥離紙を作成し、同様に光沢、剥離力を測定したところ、光沢101%、剥離力40g/3cm、くり返し使用3回目の剥離力90g/3cmであった。

- 21 -

実施例1

合成例4で得たシリコーン変性アルキド樹脂液73部とデスモジュールL27部を固型分が40%になるように希釈し、このワニスにコート紙〔神崎製紙製、ミラコート紙、米坪130g/㎡〕に塗膜が10μになるように塗工し、熱風乾燥器中で150℃×1分硬化して工程剥離紙を得た。このものの光沢〔村上色彩技術研究所製、75°〕は99%であった。

また、この剥離紙上に一般型ポリウレタン溶液〔大日本インキ化学工業製、クリスボン55168〕を塗膜が20μになるように塗工し、熱風乾燥器中で130℃×2分乾燥して剥離力試験に供した。このときの剥離力は6g/3cmであった。またくり返し使用3回目の剥離力10g/3cmであった。

実施例2

合成例5で得たシリコーン変性アルキド樹脂

- 20 -

ールL30部を使用し、実施例1と同様にして工程剥離紙を作成し、5日間放置した。光沢および剥離力を測定したところ、光沢101%、剥離力40g/3cm、くり返し使用3回目の剥離力90g/3cmであった。

実施例5

合成例7で得たシリコーン変性アルキド樹脂35部、テスロイド795を30部、デスモジュールL30部を使用し、実施例1と同様にして工程剥離紙を作成し、5日間放置した。光沢および剥離力を測定したところ、光沢100%、剥離力25g/3cm、くり返し使用3回目の剥離力50g/3cmであった。

合成例8

〔シリコーン変性アクリル樹脂の合成〕

合成例1で得たヒドロキシ基置換有機基含有のオルガノポリシロキサン40部とキシレン304部を反応器に仕込み、内温125-130℃に保

- 22 -

持し、これに下記混合成分を3時間要して一定速度で滴下した。

メタクリル酸	40部
メタクリル酸メチル	80
メタクリル酸ブチル	200
ステレン	40
アクリル酸-2-ヒドロキシエチル	40
α , α' -アゾビスイソブチロニトリル	11
ジ- α -ブチルパーオキサイド	2

滴下終了後、同温度で5時間反応を続けてシリコン変性アクリル樹脂液755部を得た。

固型分	60.5%
粘度	N
ヒドロキシル価	25

実施例6

合成例6で得たシリコン変性アルキド樹脂43部、合成例8で得たシリコン変性アクリル

-23-

たところ、光沢102%、剥離力300g/3cm以上、くり返し使用3回目の剥離力300g/3cm以上、であつた。

特開昭56-11980(7)

樹脂29部、デスモシユールL28部を使用し、実施例1と同様にして工程剥離紙を作成し、光沢、剥離力を測定したところ、光沢100%、剥離力25g/3cm、くり返し使用3回目の剥離力50g/3cmであつた。

比較例1

工程紙用剥離剤デスビールSp2504(徳島精油製、光沢型アミノアクリルアルキド樹脂)100部にドライヤー50を5部配合して、実施例1と同様にして工程剥離紙を作成し、同様に光沢、剥離力を測定したところ、光沢98%、剥離力150g/3cm、くり返し使用3回目の剥離力300g/3cm以上、であつた。

比較例2

工程紙用剥離剤トクシノール2411-60を35部、デスロイド795を35部、デスモシユールL30部を使用し、実施例1と同様にして工程剥離紙を作成し、同様に光沢、剥離力を測定し

-24-

手続補正書(自発)

昭和55年2月13日

特許庁長官 川原能雄 殿

1. 事件の表示

昭和54年特許願第87322号

2. 発明の名称

工程剥離紙用樹脂組成物

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名称 (206)信越化学工業株式会社

名称 徳島精油株式会社

4. 代理人

住所 東京都中央区日本橋本町4丁目9番地 永井ビル
(電話東京(270)0858, 0859)

氏名 弁護士 山本 亮 一



代理人

弁護士 山本 亮 一

-25-

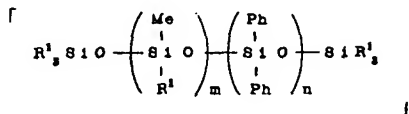


5. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の項

6. 補正の内容

- 1) 明細書第5ページ8行の次に記載の化学式を下記のとおり訂正する。



- 2) 第9ページ下3行における「大豆油脂」

を「大豆油または大豆油脂肪」と訂正する。

- 3) 第11ページ2行における「もよ差支えない

が」を「も差支えないが」と訂正する。

- 4) 第20ページ9行における「99%」を

「102%」と訂正する。

- 5) 第20ページ下5行における「6g/3cm」

を「25g/3cm」と訂正する。

特開昭56-11980(8)

- 6) 第20ページ下4行における「10g/3cm」

を「55g/3cm」と訂正する。

- 7) 第21ページ下6行における「32g/3cm

であつた。」を「32g/3cm、くり返し使用

3回目の制動力60g/3cmであつた。」と訂

正する。

- 8) 第22ページ8行における「を30部。」を

「を35部。」と訂正する。

以 上